Ueber das

# Aethyl- und Diaethylbenzol.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

an der

**Universität Göttingen**

von

ACAD. LIBR. BIBL.

**Fr. Jos. König**
aus Haltern
(Westphalen.)

---

**Göttingen.**
Druck der Gebrüder Hofer.
1867.

Vorliegende Arbeit, welche ich hiermit einer hohen philosophischen Facultät vorzulegen die Ehre habe, unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor **Fittig**. Die vielfache Anregung und die stets bereitwillige Unterstützung, die mir durch denselben zu Theil wurde, drängt mich, Herrn Professor **Fittig** bei dieser Gelegenheit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Die Constitution der aromatischen Kohlenwasserstoffe haben uns zuerst die Arbeiten Fittig's gelehrt. Veranlasst wurde er zu diesen Untersuchungen durch den Gedanken, der von Kolbe[1]), Frankland[2]) und Wurtz[3]) in der Fettsäurereihe durchgeführt war. Bekanntlich haben diese Chemiker eine Gruppe von Kohlenwasserstoffen dargestellt, welche man nach ihrer Bildung für die Radicale der Alkohole halten musste, die aber nach ihrem chemischem Verhalten sich nicht als die wirklichen isolirten Radicale zeigten. Fittig hielt das Studium dieser Kohlenwasserstoffe um so wichtiger, als von Cannizaro und Rossi[4]) analoge Verbindungen in der aromatischen Reihe erhalten waren, und er aus dem Monobromzol $C_6H_5Br$ das sogenannte Phenyl abgeschieden hatte, dass die beiden Atomgruppen $C_6H_5$ so fest aneinander gelagert hielt, dass sie nicht wieder von einander zu trennen waren. Wenn nun, schloss er weiter, nach Analogie der sogenannten gemischten Radicale, welche Wurtz durch Vereinigung der Radicale zweier verschiedener Alkohole der Fettsäurereihe erhielt, derartige Verbindungen auch in der aromatischen Gruppe darstellbar wären, so würden

1) Ann. 69, 279 u. 259.
2) ibid. 71, 171 u. 213; 74, 41.
3) ibid. 93, 112; 96, 366.
4) ibid. 121, 250.

diese mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit der Untersuchung keine so grosse Hindernisse entgegensetzen, wie die der Fettsäurereihe. Dann aber auch schien ihm die Darstellung und Untersuchung derartiger Kohlenwasserstoffe von noch höherem Interesse zu sein, weil durch eine Vereinigung des $C_6H_5$ im Brombenzol mit den verschiedenen Radicalen der Aethylreihe Kohlenwasserstoffe entstehen müssten, die mit den natürlich vorkommenden Homologen des Benzols gleiche Zusammensetzung besitzen und vielleicht identisch sein würden. Desshalb stellte er im Verein mit Tollens [1]) nach der Methode von Wurtz aus gleichen Molecülen Brombenzol und Jodmethyl mit überschüssigem Natrium das Methylbenzol dar und fand, dass es in physikalischer, wie chemischer Hinsicht mit dem aus dem Steinkohlentheeröl gewonnenen Toluol identisch war. Auf dieselbe Weise erhielt er geschaftlich mit Glinzer [2]) aus Bromtoluol und Jodmethyl ein Methyltoluol, an dessen Identität mit dem Xylol aus Steinkohlentheeröl nicht zu zweifeln war. Daraus schliesst Fittig, dass das Toluol ein Benzol ist, worin ein Atom Wasserstoff durch Methyl, das Xylol ein Benzol, worin zwei Atome Wasserstoff durch zwei Methyl vertreten sind.

Bald nach diesen Versuchen stellte Kekulé [3]) seine ebenso elegante wie höchst wahrscheinliche Hypothese über die Constitution der aromatischen Verbindungen auf, womit die von Fittig ausgesprochene Ansicht vollständig in Einklang steht. Nach dieser Hypothese wird in allen aromatischen Verbindungen ein Kern von sechs Doppelatomen Kohlenstoff angenommen, die abwechselnd durch je eine und je zwei Affinitäten gebunden sind. Dieser Kern widersteht der Ein-

1) Ann. 131, 304.
2) ibid. 133, 40.
3) Soc. Chim. 27. Jan. 1865.

wirkung der heftigsten Reagentien und ist im Benzol, dem einfachsten der aromatischen Körper, durch sechs Atome Wasserstoff gesättigt. Werden in dem Benzol ein oder mehrere Verwandtschaftseinheiten des Kerns durch Kohlenstoff vertreten, so bringt jedes Kohlenstoffatom drei Affinitäten mit in die Verbindung, und sind diese durch drei Wasserstoff gesättigt, so haben wir die Methylderivate des Benzols. Es sind die schon seit lange aus dem Steinkohlentheeröl abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe: Toluol, Xylol und Cumol, wie das die Arbeiten Fittig's zeigen (denn auch das Cumol ist synthetisch von Fittig und Ernst [1]) dargestellt), welche als solche methylirte Benzole aufgefasst werden müssen, und demnach folgende rationelle Formel haben:

$C_6H_6$ = Benzol.

$C_6H_5 . CH_3$ = Methylbenzol, Toluol.

$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ = Dimethylbenzol, Xylol.

$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ = Trimethylbenzol, Cumol.

Während uns also der synthetische Aufbau dieser Kohlenwasserstoffe nicht über ihre wahre Constitution im Zweifel lässt, so deuten auch anderseits diese Untersuchungen darauf hin, dass wir durch analoge Einführung anderer Alkoholradicale in den Benzolkern eine Reihe von Kohlenwasserstoffen erhalten, welche mit einander isomer aber nicht identisch sein werden. Die isomeren Modificationen, die auf diese Weise entstehen können, sind folgende:

$C_6H_6$ = $C_6H_5$ = Benzol.

$C_7H_8$ = $C_6H_5 . C_2H_3$ = Methylbenzol (Toluol).

---

1) Zeitschr. f. Chem. N. F. I. 572.

$C_8H_{10}$ =

- $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right.$ = Dimethylbenzol (Xylol).
- $C_6H_5 . C_2H_5$ = Aethylbenzol.

$C_9H_{12}$ =

- $C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right.$ = Trimethylbenzol (Cumol).
- $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right.$ = Methylaethylbenzol.
- $C_6H_5 . C_3H_7$ = Propylbenzol (Cumol aus Cuminsäure).

$C_{10}H_{14}$ =

- $C_6H_2 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right.$ = Tetramethylbenzol.
- $C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right.$ = Dimethylaethylbenzol.
- $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right.$ = Diaethylbenzol.
- $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} \right.$ = Methylpropylbenzol.
- $C_6H_5 . C_4H_9$ = Butylbenzol.

Neuerdings sind von Bigot und Fittig[1]) synthetisch aufgebaut:

$C_{11}H_{16} = C_6H_5 (C_5H_{11})$ = Amylbenzol.

$C_{12}H_{16} = C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ C_5H_{11} \end{matrix} \right.$ = Methylbutylbenzol.

---

1) Ann. 141, 160.

$$C_{13}H_{18} = C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_{11} \end{cases} = \text{Dimethylamylbenzol.}$$

Mehr isomere Modifikationen dieser Kohlenwasserstoffe sind noch nicht bekannt.

Es ist nun einleuchtend, dass sich diese Isomeren nach der Hypothese Kekulés sehr verschieden verhalten müssen, da die Alkoholradicale eine ungleiche Anzahl Wasserstoffatome des Kerns $C_6$ im Benzol vertreten, und bald eine, bald mehrere an das Benzol angelagerte Seitenketten bilden. Der Versuch hat dies auch bei sehr vielen schon bestätigt. Mit welcher Modification wir es bei solchen Untersuchungen zu thun haben, das lässt sich nach dem Gesetz von Fittig[2]) am besten aus dem Verhalten gegen oxydirende Mittel entscheiden. Hiernach gehen die an den Kern $C_6$ angelagerten Alkoholradicale (Methyl, Aethyl, Propyl etc.) immer, die mit höherem Kohlenstoffgehalt als das Methyl zuerst, unter Abspaltung von Kohlenstoff, und Bildung von Essigsäure und Kohlensäure, in die Gruppe $CO_2H$ (Carboxyl nach Baeyer) über. Es enthalten also die Oxydationsproducte stets eben so viel Seitenketten, wie die Kohlenwasserstoffe, aus denen sie entstanden sind. Während so das Xylol mit Schwefelsäure und Kalium-Bichromat nach der Gleichung

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} + 6O = C_6H_4 \begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases} + 2H_2O$$

Terephtalsäure liefert, geht das Aethylbenzol, welches von Fittig und Tollens[1]) synthetisch dargestellt ist, in Benzoësäure über:

$$C_6H_5 \cdot C_2H_5 + 6O = C_6H_5 \cdot CO_2H + CO_2 + 2H_2O.$$

Aehnlich verhalten sich die drei isomeren Modificationen

1) Ann. 131, 310 und 133, 222.

von der Zusammensetzung $C_9H_{12}$. Das Cumol aus Steinkohlentheer, welches als Trimethylbenzol eine dreibasische Säure von der Formel $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\\CO_2H\end{cases}$ geben sollte, geht bei der Oxydation nach Hirzel und Beilstein [1]) in die der Terephtalsäure homologe Insolinsäure $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\\CH_3\end{cases}$ über. Es bleibt also hier merkwürdiger Wetse die Oxydation beim zweiten Methylatom stehen, während das Mesitylen auch von der Zusammensetzung $C_9H_{12}$ nach Fittig [2]) die dreibasige Trimesinsäure liefert, wonach es als ein Trimethylbenzol aufgefasst werden kann. Das Mesitylen verhält sich also, wie man es für das Cumol erwarten sollte.

Das Methylaethylbenzol, dessen Synthese Fittig und Glinzer [3]) lehrten, oxydirt sich zu Terephtalsäure, während das Cumol aus Cuminsäure und Phoron nach Abel [4]) und Liés. Bodart [5]) zu Benzoësäure, wonach man es als Propylbenzol auffassen muss.

Die fünf isomeren Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ sind bislang weniger genau untersucht. Das Tetramethylbenzol ist weder aus den Producten der trocknen Destillation von Steinkohlen, worin es aller Wahrscheinlichkeit nach vorkommt, gewonnen, noch synthetisch dargestellt. Das Dimethylaethylbenzol, das synthetisch von Fittig und Ernst [6]) aufgebaut ist, wird durch Schwefelsäure

1) Zeitschr. f. Chem. N. F. II. 503.
2) ibid. N. F. II. 518.
3) Ann. 133, 49 und 136, 312.
4) ibid. 63, 303.
5) ibid. 100, 352.
6) ibid. 136, 192.

und Kalium-Bichromat zu einer Säure oxydirt, welche die grösste Aehnlichkeit mit der Tesephtalsäure hat, und wahrscheinlich identisch ist mit der aus Cumol gewonnenen Säure. Ein Butylbenzol ist bis jetzt nicht bekommt. Das Cymol aus Römisch-Kümmelöl, welches von Fittig und Ferber [1]) näher untersucht ist, liefert bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Toluylsäure, dagegen mit Schwefelsäure und Kalium-Bichromat Terephtalsäure. Es hat also die Constitution des Methylpropylbenzols, denn nur dieses kann die besagten Oxydationsproducte liefern.

Das Verhalten des Diaethylbenzols gegen oxydirende Mittel ist noch nicht untersucht und mögen zu dessen Kenntniss die von mir gewonnenen Resultate dienen, die ich in vorliegender Abhandlung mittheile.

1) Zeitschr. f. Chem. 1865. 289.

## Aethylbenzol.

Das Aethylbenzol, welches nach der Methode von Fittig und Tollens aus einem Gemisch von Brombenzol und Bromaethyl zu gleichen Molecülen gewonnen wurde, ist eine klare durch den Geruch noch an das Benzol erinnernde Flüssigkeit von 0,8664 spec. Gewicht bei $22^0 5$. Es siedet bei $134^0$—$135^0$. Als Hauptunterscheidungsmittel des Aethylbenzols von gleich zusammengesetzten Xylol führen Fittig und Tollens an, dass ersteres durch Oxydation mit saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure in Benzoësäure übergeht, während letzteres in Terepthalsäure verwandelt wird. Am leichtesten lässt sich dieses Verhalten des Aethylbenzols erklären, wenn man annimmt, dass es zuerst gerade so wie das Toluol oxydirt wird und dadurch in Alphatoluylsäure übergeht:

$$\underset{\text{Toluol.}}{C_6H_5\,(CH_3)} + 3O = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_6H_5\,(CO_2H)} + H_2O$$

$$C_6H_5\,[CH_2\,(CH_3)] + 3O = \underset{\text{Alphatoluylsäure.}}{C_6H_5\,[CH_2\,(CO_2H)]} + H_2O.$$

1) Ann. 132, 132 und 133 222.

dass aber diese Säure durch weitere Einwirkung der Chromsäure, wie es die directen Versuche von Möller und Strecker[1]) gezeigt haben, unter Abspaltung von Kohlenstoff in Benzoësäure verwandelt wird. Es war nun von Belang, das Verhalten des Aethylbenzols gegen verdünnte Salpetersäure näher zu untersuchen, da diese im Allgemeinen weniger energisch auf die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe einwirkt wie die Chromsäure. Vielleicht war es so möglich, dass bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure die Reaction bei der Alphatoluylsäure inne halten würde, wenn gleich das Verhalten des Cumolsaus der Cuminsäure und des Cymols dieses nicht wahrscheinlich machte. Desshalb wurde das Aethylbenzol längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure (1 Volumen conc. Säure von 1,4 spec. Gew. und 2 Vol. Wasser) am aufwärts steigenden Kühler gekocht. Es oxydirte sich sehr leicht. Nach Beendigung der Oxydation wurde erkalten gelassen und die abgeschiedene Säure abfiltrirt. Verhältnissmässig hatte sich wenig Nitrosäure gebildet. Um die gesammelte Säure von jeder Spur Nitrosäure zu reinigen, wurde sie einige Zeit am aufwärts steigenden Kühler mit Zinn und Salzsäure behandelt und nach dem Erkalten filtrirt. Alsdann wurde sie in kohlensaurem Natron gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt, und durch Umkrystalisirung aus Wasser gereinigt. Es war reine

Benzoësäure: Aus Wasser krystallisirte sie in den bekannten Blättchen, ihr Schmelzpunkt lag bei 119°—120°. Um jeden Zweifel an der Identität zu beseitigen, wurde das

Calciumsalz dargestellt. Es wurde erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Kalkspathpulver und kry-

---

1) Ann. 113, 68.

stallisirte in den für das benzoësaure Calcium characteristischen concentrisch vereinigten langen Prismen.

1. Wasserbestimmung: 0,1563 Gew. dieses Salzes verloren bei 130°: 0,0251 Wasser = 16,05 % $H_2O$.
2. Calciumbestimmung: 0,1563 Gew. dieses Salzes gaben mit Schwefelsäure geglüht 0,0635 Gr. $CaSO_4$ = 0,01867 Ca = 11,94 %.

Es folgt hieraus die Formel:

$$2\,(C_7H_5O_2)\,Ca + 3H_2O$$

| | berechnet | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | 1. | 2. |
| $2\,(C_7H_5O_2)$ | 242 | 72,03 | — | — |
| Ca | 40 | 11,90 | — | 11,94 |
| $3H_2O$ | 54 | 16,07 | 16,05 | — |
| | 336 | 100,00 | | |

## Bromaethylbenzol.

Lässt man unter guter Abkühlung von aussen in Aethylbenzol allmälig, am passendsten durch einen capillaren Heber, Brom einfliessen, und zwar zu gleichen Molecülen, so findet alsbald Einwirkung statt. Es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und nach einigen Tagen ist fast alles Aethylbenzol in Bromaethylbenzol übergeführt. Das Gemisch wird mit Natronlauge geschüttelt, mit Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Das Bromaethylbenzol ist eine wasserhelle, aromatisch riechende Flüssigkeit von 1,34 spec. Gew. bei 13°,5 die constant und ohne Zersetzung bei 199° siedet. Es löst sich leicht in rauchender Salpetersäure, aber selbst

durch Kochen damit konnte keine feste Nitro-Verbindung erhalten werden.

Ich habe oben angeführt, dass sich das Aethylbenzol beim Oxydiren gerade so verhält, wie das Toluol, dass es durch Oxydation immer Benzoësäure liefert. Es liegt daher der Schluss nahe, dass das Bromaethylbenzol von dem Bromtoluol oder Brommethylbenzol nichts Abweichendes zeigen wird, sondern wie dieses bei der Oxydation die von Hübner und Philipp[1]) dargestellte Bromdracylsäure und nicht die isomere Brombenzoësäure liefern wird. Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich das Bromaethylbenzol zwei Tage mit saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure (20 Gr. Kalium-Bichromat, 30 Gr. Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser) am umgekehrten Liebig'schen Kühler gekocht, nach Vollendung der Oxydation, die rasch vor sich ging, das Gemisch mit Wasser verdünnt und destillirt, um etwa unzersetztes Oel mit den Wasserdämpfen zu entfernen. Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen, die Säure in kohlensaurem Natron gelöst, mit Salzsäure daraus gefällt, und durch Krystallisation aus Aether gereinigt. Es war

Bromdracylsäure. Aus Aether krystallisirt sie in den von Hübner und Philipp angegebenen Nadeln. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in heissem etwas löslich, und krystallisirt daraus in Blättchen. Sie sublimirt in feinen Blättchen und schmilzt wie jene aus Bromtoluol bei 250°—251°. Der Analyse unterworfen gab sie folgende Zahlen:

---

1) Zeitschr. f. Chem. N. T. II. 242.

1. Verbrennung: 0,1321 Gr. trockne Säure ergab 0,2013 Gr. $CO_2$ = 0,0549 C = 41,56 % und 0,0280 $H_2O$ = 0,00311 H = 2,35 %.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_7$ = | 84 | 41,79 | 41,56 |
| Br = | 80 | 39,81 | — |
| $H_5$ = | 5 | 2,48 | 2,35 |
| $O_2$ = | 32 | 15,92 | — |
| | 201 | 100,00 | |

2. Brombestimmung: 0,2010 Gr. Substanz ergab 0,1860 AgBr. = 0,07915 Br. = 39,37 %.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_7$ = | 84 | 41,79 | — |
| Br = | 80 | 39,81 | 39,37 |
| $H_5$ = | 5 | 2,48 | — |
| $O_2$ = | 32 | 15,92 | — |
| | 201 | 100,00 | |

Von den Salzen habe ich folgende untersucht:

1. Bariumsalz: Es bildet kleine weisse durchsichtige Blättchen, die leicht löslich sind in Wasser. Es wurde erhalten durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt. Das Salz enthielt kein Krystallwasser, wie auch Hübner und Philipp von dem Salz ihrer Säure anführen: Bariumbestimmung: 0,4489 Gr. Substanz ergab $BaSO_2$ 0,1962 Gr. = 0,11536 Ba = 25,61 %.

Dem entspricht die Formel:

$$2(C_7H_4BrO_2)Ba$$

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $2(C_7H_4BrO_2)$ = | 400 | 74,50 | — |
| Ba = | 137 | 25,50 | 25,64 |
| | 537 | 100,00 | |

2. Calciumsalz: sternförmig gruppirte feine Nadeln, leichter löslich in Wasser wie das Bariumsalz; erhalten durch Kochen der freien Säure mit Kalkspathpulver.

Wasserbestimmung: 0,1839 Gr. verloren bei 150° an Wasser 0,0101 = 5,49 %.

Calciumbestimmung: 0,1738 Gr. ergab $\mathrm{CaO}$: 0,0215 = 0,01535 Ca = 8,82 %.

Dem würde die Formel entsprechen:

$$2\,(\mathrm{C_7H_4BrO_2})\,\mathrm{Ca} + 1\tfrac{1}{2}\,\mathrm{H_2O}$$

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $2\,(\mathrm{C_7H_4BrO_2})$ | 400 | 90,91 | — |
| Ca | 40 | 9,09 | 8,82 |
| | 440 | 100,00 | |

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $2\,(\mathrm{C_7H_4BrO_2})\,\mathrm{Ca}$ = | 440 | 94,22 | — |
| $1\tfrac{1}{2}\,\mathrm{H_2O}$ = | 27 | 5,78 | 5,49 |
| | 467 | 100,00 | |

Anm. Wahrscheinlich aber enthält das Salz $2\,\mathrm{H_2O}$. Ich hatte es über Schwefelsäure getrocknet, wodurch es etwas Krystallwasser verloren haben wird. Da dieses Salz von Philipp nicht dargestellt ist, konnte es nicht verglichen werden.

Um die Identität dieser Säure mit der Bromdracylsäure aus Bromtoluol noch sicherer nachzuweisen, habe ich sie mit rauchender Salpetersäure behandelt. Sie wurde dadurch leicht in eine Nitrosäure verwandelt, welche alle Eigenschaften der

Nitrobromdracylsäure $(\mathrm{C_7H_4Br(NO_2)O_2})$

besass. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösslich, und krystallisirt daraus in feinen Blättchen, sublimirt in feinen Nadeln und schmilzt bei 198°—199°.

Stickstoffbestimmung: 0,1417 Gr. bei 100° getrockneter Säure ergab 6,7 CC. Stickgas bei 9°,5 und 740,5 mm. Barom., welchen 5,52 % entsprechen.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_7$ = | 84 | 34,15 | — |
| $H_4$ = | 4 | 1,63 | — |
| N = | 14 | 5,69 | 5,52 |
| Br = | 80 | 32,52 | — |
| $O_4$ = | 64 | 26,01 | — |
| | 246 | 100,00 | |

Nach diesen Versuchen unterliegt es keinem Zweifel, dass das Aethyl im Aethylbenzol dem substituirend eintretenden Bromatom dieselbe Stelle anweist, wie das Methyl im Toluol, d. h. dass im Bromaethylbenzol dasselbe Wasserstoffatom des Benzolrestes durch Brom ersetzt ist, wie im Bromtoluol.

## Diaethylbenzol.

Die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs geschieht in derselben Weise wie die des Aethylbenzols. Es ist gut, etwas mehr als die erforderliche Menge Bromaethyl zu nehmen, ebenso ungefähr 1/4 Natrium mehr als verlangt wird. Anfangs ist die Einwirkung des Natrium auf das gut abgekühlte, mit sehr vielem wasserfreien Aether verdünnten Gemisch der gleichen Molecüle Bromaethylbenzol und Bromaethyl kaum merklich. Erst nach einigen Stunden beginnt das Metall sich dunkel zu färben, und dann wird die Reaction bald eine so heftige, dass, trotzdem der Kolben in einem grossen Gefäss mit Wasser steht, das immer mit Eis auf 0° erhalten wird, doch der Aether zum Theil überdestil-

lirt. Nach Beendigung der Reaction und Entfernung des Aethers wird abdestillirt und das Product der fractionirten Destillation unterworfen, zuerst über Natrium. Es lässt sich sehr leicht in Aethyl- und Diaethylbenzol zerlegen. Das Diaethylbenzol ist eine klare Flüssigkeit von sehr angenehmen Geruch und 0,8707 spec. Gew. bei 15°,5. Es siedet constant bei 178°—179°.

Der Analyse unterworfen, gab es folgende Zahlen:
Verbrennung: 0,1671 Grm. gaben

0.5418 Grm. $\mathrm{CO_2}$ = 0,1478 C = 88,45 %
und 0,1591 Grm. $\mathrm{H_2O}$ = 0,0768 H = 10,58 %.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $\mathrm{C_{10}}$ = | 120 | 89,55 | 88,45 % |
| $\mathrm{H_{14}}$ = | 14 | 10,45 | 10,58 % |
| | 134 | 100,00 | |

Ich will hier auf eine Gesetzmässigkeit bei den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe aufmerksam machen, worauf auch schon Kekulé [1]) hinweisst, nämlich die, dass, wenn für 2 Methyl in den Benzolkern 1 Aethyl eintritt, der Siedepunkt um 6° erniedrigt zu werden scheint:

| | Siedep. | | Siedep. |
|---|---|---|---|
| Dimethylbenzol (Xylol) | 139° | Aethylbenzol | 133°—134° |
| Trimethylbenzol (Cumol aus Theer) | 166° | Methylaethylbenzol | 156° |
| Dimethylaethylbenzol (Aethylxylol). | 184° | Diaethylbenzol | 178°—179° |

Von rauchender Salpetersäure wird das Diaethylbenzol in eine flüssige Nitroverbindung verwandelt, auch durch ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure selbst in der Wärme bilden sich anfangs nur

1) Kekulé's Lehrb. d. org. Chem. Bd. II. p. 524.

dickflüssige Nitroverbindungen; wird aber dieses Gemisch im gelinden Sieden erhalten, so scheiden sich beim Erkalten grosse Krystalle ab, welche jedoch keine Nitroverbindung des Diaethylbenzols, sondern eine durch Oxydation gebildete Säure sind, die unter siedendem Wasser schmilzt, in vielem heissen Wasser sich löst und daraus in fächerartig vereinigten Blättchen krystallisirt. Demnach scheint das Diaethylbenzol keine feste Nitroverbindung zu liefern. Brom wirkt sehr heftig auf Diaethylbenzol. Jeder einfliessende Tropfen desselben verschwindet sofort unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure. Bringt man gleiche Molecüle zusammen, so entsteht eine feste nadelförmige Verbindung, die in Alkohol gelöst sich jedoch nur als dickes Oel abscheidet. Es ist wahrscheinlich Diaethyldibrombenzol, welches im Diaethylmonobrombenzol und unzersetztem Diaethylbenzol gelöst bleibt.

## Oxydation des Diaethylbenzols.

Das Diaethylbenzol wird durch Chromsäure (Gemisch von 20 Grm. saurem chromsauren Kali, 30 Grm. Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser) ziemlich leicht oxydirt. Es schied sich schon nach kurzem Kochen eine weisse Säure ab. Nach Beendigung der Oxydation, als der Kohlenwasserstoff ganz verschwunden war, wurde die Masse mit Wasser verdünnt und destillirt. Es ging eine deutlich sauer reagirende Flüssigkeit über. Das Destillat enthielt doch nur äusserst wenig Säure und hinterliess nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt und Verdunsten nur eine Spur eines leicht löslichen Barytsalzes, welches keine schwer lösliche aromatische Säure enthielt und sehr wahrscheinlich essig-

saurer Baryt war. Mit absoluter Sicherheit konnte die Essigsäure jedoch nicht nachgewiesen werden, nur der Geruch beim Erwärmen mit Schwefelsäure deutete darauf hin. Die im Destillationsrückstande befindliche organische Säure wurde nach dem Erkalten abfiltrirt, durch Auflösen in kohlensaurem Natron, Wiederausfällen mit Salzsäure und gutes Auswaschen gereinigt und getrocknet. Sie besass alle Eigenschaften der

Terephtalsäure. Die Oxydation lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\mathrm{C_6H_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right. + 12\mathrm{O} = \mathrm{C_6H_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CO_2H}\\ \mathrm{CO_2H}\end{matrix}\right. + 2\,\mathrm{CO_2} + 4\,\mathrm{H_2O}.$$

Diaethylbenzol. Terephtalsäure.

Der sich abspaltende Kohlenstoff entweicht zum Theil als Kohlensäure, jedoch scheint sich auch eine kleine Quantität Essigsäure zu bilden, wie oben angeführt ist.

Verbrennung: 0,2788 Grm. Substanz gab

0,5875 Grm. $\mathrm{CO_2}$ = 0,16023 C = 57,47 %

und 0,0944 Grm. $\mathrm{H_2O}$ = 0,01049 H = 3,76 %.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $\mathrm{C_8}$ | 96 | 57,83 | 57,47 |
| $\mathrm{H_6}$ | 6 | 3,61 | 3,76 |
| $\mathrm{O_4}$ | 64 | 38,56 | — |
| | 166 | 100,00 | |

## Aethylbenzoësäure.

Bei der Oxydation des Diaethylbenzols mit verdünnter Salpetersäure wird ähnlich wie bei der Oxydation des Xylols nur das eine Aethylatom oxydirt, und es entsteht eine neue Säure, die ich Aethylbenzoiisäure nenne, nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. + 6O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\C_2H_5\end{matrix}\right. + CO_2 + 2H_2O$$

Passender wäre vielleicht der Name Aethyldracylsäure, weil das Aethyl in derselben die nämliche Stellung einnimmt, wie das Brom in der Bromdracylsäure. Auch wird vielleicht aus Brombenzoësäure oder nach dem Verfahren von Frankland und Duppa aus Benzoëaether mit Natrium und Jodaethyl eine Aethylbenzoësäure dargestellt werden können, welche von der obigen verschieden ist. Ein vor Kurzem im hiesigen Laboratorium von Mecker angestellter Versuch, eine solche Säure nach der Methode von Frankland und Duppa darzustellen, ist nicht gelungen. Die Aethylbenzoësäure war bislang die einzig unbekannte von den vier der Theorie nach möglichen isomeren Säuren von der Zusammensetzung $C_9H_{10}O_2$, nämlich:

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CO_2H\\(CH_3)_2\end{matrix}\right. = \text{Dimethylphenylameisensäure (Xylylsäure).}$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2\ (CO_2H)\\C_1H_3\end{matrix}\right. = \text{Methylphenylessigsäure.}$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\C_2H_5\end{matrix}\right. = \text{Aethylphenylameisensäure.}$$

$$C_6H_5\ [C_2H_4\ (CO_2H] = \text{Phenylpropionsäure (Homotoluylsäure, Cumoylsäure.)}$$

Die Mesitylensäure von Fittig[1]) auch von der Zusammensetzung $C_9HO_2$, aus Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure dargestellt, ist jedoch keine von diesen vier nach Kekulé und Erlenmeyer möglichen Säuren.

Die Xylylsäure ist von Hirzel und Beilstein[2]) durch Oxydation des Cumols mit verdünnter Salpetersäure dargestellt. Hirzel fand den Schmelzpunkt dieser Säure zu 103°

1) Zeitschr. f. Chem. N. F. II. 518.
2) ibid. N. F. II. 503.

während Kekulé [1]) den Schmelzpunkt seiner auf synthetischem Wege erhaltenen Xylylsäure zu 122° angibt. Kekulé erhielt seine Xylylsäure aus Bromxylol, auf welches er gleichzeitig Natrium und Kohlensäure einwirken liess. In neuester Zeit hat Schaper [2]) die Darstellung der Xylylsäure aus Cumol wieder aufgenommen, und den Schmelzpunkt der in monoklinen Krystallen erhaltenen Säure zu 125° gefunden, also nahezu übereinstimmend mit dem Resultat Kekulé's. Die Angabe des Schmelzpunktes von Hirzel bezieht sich auf die aus den Salzen gefällte Säure; merkwürdiger Weise schmolz auch die gefällte Säure von Schaper [3]) bei 109°.

Die Methylphenylessigsäure erhielten Volrath und Beilstein [4]) durch Behandeln von Chlortolyl mit Cyankalium und Natronlauge:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\CH_3\end{cases} + \begin{matrix}CN\\K\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\Big\} + C_6H_4\begin{cases}CH_2\,(CN)\\CH_3\end{cases}\quad\text{(Cyantolyl).}$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2(CN)\\CH_3\end{cases} + 2H_2O = NH_3 + C_6H_4\begin{cases}CH_2\,(CO_2H)\\CH_3\end{cases}$$

(Methylphenylessigsäure.)

Sie gaben ihr den Namen α Xylylsäure, weil sie in demselben Verhältniss zur Xylylsäure steht, wie die α Toluylsäure, die man durch Kochen von Cyanbenzyl mit Kalihydrat erhält, zur Tolouylsäure. Die Phenylpropionsäure wurde von Schmidt [5]) erhalten durch directe Addition von Brom zu Zimmtsäure, und Reduction der gebromten Zimmtsäure mit Natriumamalgam:

$$C_9H_8Br_2 \;_2 + 2Na + 2H = 2NaBr + C_9H_{10}O_2$$
$$= C_6H_5\,[\;_2H_4(CO_2H)].$$

---

1) Ann. 137, 186.
2) Zeitschr. f. Chem. N. F. III. 12.
3) Schaper's Dissert. pag. 30.
4) Zeitschr. f. Chem. N. F. II. 489.
5) Ann. 127, 319.

Sie wurde von ihm Cumoylsäure genannt. Erlenmeyer und Alexejeff[1]) stellten dieselbe Säure direct durch Behandeln der Zimmtsäure mit Natriumamalgam dar und nannten sie Homotoluylsäure, weil der Name Cumoylsäure eigentlich der Cuminsäure zukommt, die dem Cumol gerade so entspricht, wie die Toluylsäure dem Toluol.

Die Aethylbenzoësäure nennt Kekulé Aethylphenylameisensäure und wird sie wahrscheinlich auf rein synthetischem Wege erhalten durch gleichzeitige Einwirknng von Natrium und Kohlensäure auf Bromaethylbenzol nach folgender Gleichung:

$$\mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{Br}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{cases} + 2\mathrm{Na} + \mathrm{CO_2} = \mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{CO_2Na}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{cases} + \mathrm{NaBr}$$

Methylphenylameisensaures Natrium.

Ich erhielt diese Säure durch zwei- bis dreitägiges Kochen des Diaethylbenzols mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. die mit dem 2½fachen Vol. Wasser verdünnt war. Nach Beendigung der Oxydation wurde das Gemisch mit Wasser vsrdünnt und die Säure mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Aus dem Destillat krystallisirt sie in characteristischen fächerförmig vereinigten Blättchen. Die in kohlensaurem Natron gelöste und nach dem Eindampfen mit Salzsäure gefällte Säure wird eine Zeitlang zur Entfernung der Nitrosäure mit Zinn und conc. Salzsäure gekocht. Nach dem Erkalten wird sie nochmals in kohlensaurem Natron gelöst und wieder gefällt. Auf diese Weise habe ich die Säure immer ganz rein erhalten.

In Bezug auf Löslichkeit verhält sie sich gerade wie Benzoësäure. In heissem Wasser ist sie ziemlich, in kaltem fast gar nicht, in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in

---

1) Zeitschr. f. Chem. 1863, 307; 1862, 171; 1864, 557.

kleinen Prismen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 110°—111°. Sie sublimirt schon unter ihrem Schmelzpunkt.

Verbrennung: 0,1860 Grm. bei 90° und über Schwefelsäure getrocknete Säure gab

$$0{,}4903\,C\Theta_2 = 0{,}15{,}37\,C = 71{,}88\,\% \text{ und}$$
$$0{,}1125\,H_2\Theta = 0{,}0125\,H = 6{,}72\,\%.$$

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_9$ = | 108 | 72,00 | 71,87 |
| $H_{10}$ = | 10 | 6,67 | 6,72 |
| $\Theta_2$ = | 32 | 21,33 | — |
| | 150 | 100,00 | |

Von den Salzen habe ich folgende untersucht:

1. Bariumsalz: bildet concentrisch gruppirte feine farblose Blättchen, welche in Wasser leicht löslich sind und über Schwefelsäure verwittern; wurde erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryt.

Wasserbestimmung: 0,2121 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150°: 0,0159 $H_2\Theta$ = 7,49 %.

Bariumbestimmung: 0,2121 Grm. mit Schwefelsäure geglüht gaben 0,1049 Grm. $BaS\Theta_4$ = 0,06167 Ba = 29,08 %.

Dem entspricht die Formel:

$$2\,(C_9H_9\Theta_2)\,Ba + 2\,H_2\Theta.$$

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $2\,(C_9H_9\Theta_2)$ = | 298 | 63,28 | — |
| Ba = | 137 | 29,08 | 29,07 |
| $2\,H_2\Theta$ = | 36 | 7,64 | 7,49 |
| | 471 | 100,00 | |

2. Calciumsalz: krystallisirt in feinen, federförmigen, zu Büscheln vereinigten, farblosen Nadeln; wird erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Kalkspathpulver.

Wasserbestimmung: 0,1227 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 15°: 0,0208 $H_2O$ = 16,95 %.

Calciumbestimmung: 0,1227 Grm. geglüht gaben 0,1670 Grm. CaO = 0,0119 Ca = 9,69 %.

Hieraus folgt die Formel:

$$2(C_9H_9O_2)Ca + 4H_2O$$

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $2(C_9H_9O_2)$ = | 298 | 72,69 | — |
| Ca = | 40 | 9,75 | 9,69 |
| $4H_2O$ = | 72 | 17,56 | 16,95 |
| | 410 | 100,00 | |

Nach einer andern Analyse ergab 0,1532 Grm. trocknes Salz 0,0250 CaO = 0,01785 Ca = 11,65 %.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $2(C_9H_9C_2)$ = | 298 | 88,17 | — |
| Ca = | 40 | 11,83 | 11,65 |
| | 338 | 100,00 | |

3. Kupfersalz: Durchaus unlöslich in Wasser, wurde erhalten durch Fällen des aethylbenozoësauren Natriums mit schwefelsaurem Kupfer.

Kupferbestimmung: 0,2175 Grm. bei 130° getrocknetes Salz gaben geglüht 0,0483 Grm. CuO = 0,0384 Cu = 17,72 %.

Dem entspricht die Formel:

$$2(C_9H_9O_2)Cu$$

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $2(C_9H_9O_2)$ = | 298 | 82,46 | — |
| Cu = | 63·4 | 17,54 | 17,71 |
| | 361,4 | 100,00 | |

4. Silbersalz: In sehr vielem heissen Wasser löslich und krystallisirt daraus in feinen prismenförmigen Nadeln; erhalten durch Fällen des aethylbenzoësauren Calciums mit salpetersaurem Silber; über 100° erhitzt, zersetzt es sich.

Silberbestimmung: 0,1493 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,0596 Ag = 41,88 %.

Dem entspricht die Formel:

$C_9H_9O_2Ag$.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_9H_9O_2$ = | 149 | 57,48 | — |
| Ag = | 108 | 42,02 | 41,88 |
| | 257 | 100,00 | |

Verbrennung des Silbersalzes: 0,2336 Grm. Salz lieferten

0,3574 $CO_2$ = 0,09747 C = 41,72 % und

0,0734 $H_2O$ = 0,00815 H = 3,48 %.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_9$ = | 108 | 42,02 | 41,72 |
| $H_9$ = | 9 | 3,50 | 3,48 |
| Ag = | 108 | 42,02 | — |
| $C_2$ = | 32 | 12,46 | — |
| | 257 | 100,00 | |

Aus diesen Versuchen folgt, dass sich das Diaethylbenzol bei der Oxydation vollständig so verhält, wie es das von Fittig aufgefundene Gesetz voraussehen lässt. Wendet man verdünnte Salpetersäure von der oben angeführten Concentration an, so bildet sich ausser etwas Nitrosäure nur Aethylbenzoësäure. Diese geht bei weiterer Oxydation unter abermaliger Abspaltung von Kohlenstoff in Terephtalsäure über. Diess folgt schon aus dem Verhalten des Diaethylbenzols gegen Chromsäure, aber auch Salpetersäure kann

diese weitere Oxydation bewirken. Ist die Salpetersäure concentrirter als oben angeführt, so entsteht neben Aethylbenzoësäure gleichzeitig Terephtalsäure. Ich habe ein solches Säuregemenge bei Anwendung von ziemlich conc. Salpetersäure zuerst mit Zinn und Salzsäure behandelt, erkalten gelassen, die abfiltrirten Säuren so lange mit Wasser destillirt, bis mit den Wasserdämpfen keine Säure mehr überging. Im Destillat war reine Aethylbenzoësäure, im Destillationsrückstande aber

Terephtalsäure: Sie wurde abfiltrirt, mit kaltem Alkohol ausgewaschen, um noch Spuren von Aethylbenzoësäure zu entfernen, und getrocknet. Der Analyse unterworfen gab sie folgende Zahlen:

Verbrennung: 0,1649 Grm. lieferten

$$0{,}3518\ \text{Є}\Theta_2 = 0{,}09585\ \text{C} = 58{,}12\ \%\ \text{und}$$
$$0{,}0599\ H_2\Theta = 0{,}00666\ H = 4{,}03\ \%.$$

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $\text{Є}_8 =$ | 96 | 57,83 | 58,12 |
| $H_6 =$ | 6 | 3,61 | 4,03 |
| $\Theta_4 =$ | 64 | 38,57 | — |
| | 166 | 100,00 | |

## Sulfodiaethylbenzolsäure.

Das Diaethylbenzol wurde ungefähr in dem doppelten Volumen rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, und mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Nachdem vom kohlensaurem Baryt abfiltrirt war, wurde die Lösung zur Trockne eingedampft, wieder in Wasser gelöst und krystalliren gelassen.

Das sulfodiaethylbenzolsaure Barium ist sehr leicht löslich in Wasser, und ich konnte es daraus nur als eine schleimige Masse erhalten. In Alkohol ist das Salz nicht so leicht löslich, und krystallisirt daraus in Warzen mit feinen Blättchen.

Bariumbestimmung: 0,5499 Grm. bei 150° getrocknetes Salz ergab 0,2204 $SBaO_4$ = 0,12959 Ba.

| | | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|---|
| $(C_{10}H_{13}SO_3)2$ | 426 | 75,77 | | — |
| Ba | 137 | 24,33 | | 23,56 |
| | 563 | 100,00 | | |

Das Kaliumsalz, welches durch genaues Ausfällen des Bariumsalzes mit schwefelsaurem Kali erhalten wurde, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in feinen Nadeln.

Die freie Sulfosäure erhielt ich durch Ausfällen des Bariumsalzes mit sehr verdünnter Schwefelsäure. Sie ist in Wasser leicht löslich, und bildet kleine zerfliessliche Blättchen.

---

## Zur Synthese des Cymols.

Das Cymol auch Römisch-Kümmelöl muss nach dem in der Einleitung Gesagten als Methylpropylbenzol aufgefasst werden. Ist dies richtig, so muss durch Behandeln von Bromtoluol und Brompropyl mit Natrium ein Kohlenwasserstoff entstehen, der mit dem Cymol identisch ist. Das zu diesem Zweck erforderliche

Bromtoluol

erhielt ich sehr leicht, indem ich durch einen capillaren Heber in kalt gehaltenes Toluol einen langsamen Strom von Brom treten liess. Nachdem dieses Gemisch einen halben Tag gestanden, wurde es mit Natronlauge behandelt, mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium entwässert der fractionirten Destillation unterworfen. Ich erhielt sogleich einen constanten Siedepunkt bei 180°, welchen auch Fittig[1]) angibt, während Kekulé[2]) zu 182,°5—183° und Philipp[3]) zu 185°. Cannizaro[4]) will ferner auf diese Weise kein reines Bromtoluol $C_6H_4BrCH_3$ erhalten haben, sondern verunreinigt mit Benzylbromid $C_6H_5 \cdot CH_2Br$. Er führt an, dass er die auf diese Weise erhaltene Bromverbindung längere Zeit mit alkoholischem Ammoniak, wodurch bekanntlich das Chlor, Brom und Jod aus den Seitenketten gerissen wird, hätte kochen müssen, ehe das Bromtoluol einen constanten Siedepunkt gezeigt hätte und in einer Mischung von Kochsalz und Eis erstarrt wäre. Ich habe beides nicht gefunden. Gleich bei der ersten Destillation blieb das Thermometer constant bei 180° stehen und das Destillationsproduct reizte die Augen durchaus nicht zu Thränen. Eine Probe davon in eine Mischung von Schnee und Kochsals gestellt, erstarrte fast augenblicklich zu grossen krystallinischen Blättern. —

Es sei gestattet, an dieser Stelle noch über die höheren Bromsubstitionsproducte des Toluols zu berichten, da diese bislang noch nicht untersucht sind. Ein dem Chlorobenzol entsprechendes Bromobenzol oder Benzylidenbromid $= C_6H_5 \cdot CBr_2H$ erhielten Michaelson und Lippmann[5]) durch Einwir-

1) Ann. 133, 47.
2) Lehrb. d. org. Chem. von Kekulé Bd. II. p. 562.
3) Dess. Dissert. pag. 17.
4) Ann. 148, 91.
5) ibid. IV. Suppl. 113.

kung von Phosphorbromid auf Benzaldehyd. Zur Darstellung eines Di- und Tribromtoluols, wo aber das Brom im Kern sitzt, brachte ich eine Portion Toluol mit dem zweifachen eine andere mit dem dreifachen Molecül Brom auf die beim Monobromtoluol angegebene Weise zusammen. Es fand alsbald Einwirkung statt. Nachdem alles Brom zugetreten war, liess ich die Gemische fünf Tage im zerstreuten Tageslicht stehen, entfernte dann das noch vorhandene Brom mit Natronlauge, und nach dem Waschen mit Wasser und Entwässern mit Chlorcalcium unterwarf ich die Portionen einzeln der fractionirten Destillation. Toluol gewann ich bei beiden wenig wieder. Die erste Portion lieferte jedoch viel Monobromtoluol und bei 240° ging eine Flüssigkeit über, die bald trübe wurde. Da es kein Wasser war, so deutete dies eine feste Bromverbindung an. Bei der zweiten Portion stieg das Thermometer rasch auf 245° und das hier constant Uebergehende wurde fest. Im Destillationsrückstand blieb nur eine kohlige schwarze Masse. Ich schliesse daraus, dass sich auf diese Weise keine Tribromverbindung des Toluols bildet. Das feste Destillat nämlich war

Dibromtoluol.

Ich löste es in heissem Alkohol (in kaltem ist es weniger löslich) und liess es krystallisiren. Seine feinen langen Nadeln schmelzen bei 107°—108°.

Brombestimmung: 0,3232 Grm. gaben 0,4839 Ag Br = 0,20591 Br.

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_6H_3CH_3$ = | 90 | 36,00 | — |
| $Br_2$ = | 160 | 64,00 | 63,68 |
| | 250 | 100,00 | |

Da ich auf diese Weise nur wenig Dibromtoluol ge-

wonnen hatte, nahm ich nochmals Toluol und einen kleinen Ueberschuss der berechneten Menge Brom, und liess vierzehn Tage im zerstreuten Tageslicht stehen. Nach Zusatz von Natronlauge wurde dieses Gemisch fest. Es wurde filtrirt, in der Kälte mit Wasser ausgewaschen und in Alkohol gelöst. Die langen Nadeln waren anfangs gefärbt, jedoch durch nochmaliges Umkrystalliren erhielt ich sie vollständig farblos. Um nun sicher zu sein, dass das Brom nicht in der Seitenkette sass, habe ich einen halben Tag die Verbindung mit alkoholischem Kali gekocht, auf einem Wasserbade zur Trockne verdampft und auf Brom geprüft. Es hatte sich jedoch kein Bromkalium gebildet, woraus folgt, dass es ein vollkommen indifferenter Körper ist, der sein Brom sehr fest gebunden hält und die rationelle Formel $C_6H_3Br_2(CH_3)$ hat.

Neuhof[1]) hat in der neuesten Zeit experimentell den Beweis geführt, dass das Dichlortoluol $C_6H_3Cl_2(CH^3)$ sich nicht oxydirt. Es war nun zu erwarten, dass das Dibromtoluol sich analog verhalte. Ich habe desshalb dasselbe mehrere Tage anhaltend mit Schwefelsäure und doppeltchromsaurem Kali gekocht, aber durchaus keine Veränderung der Farbe, wie sie sonst bei Oxydationen des sich bildenden Chromoxyds wegen aufzutreten pflegt, wahrgenommen. Das mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigende Dibromtoluol, das sich in dem obern Theil des Kolbens in langen Nadeln ansetzt, bietet der Oxydation einige Hindernisse. Ich habe diese Nadeln von Zeit zu Zeit heruntergespült und erhielt so die ganze angewandte Menge Dibromtoluol unzersetzt wieder. Es ist demnach wohl anzunehmen, dass auf diese Weise keine Säure erhalten werden kann, welche

1) Neuhof's Diss. pag. 13.

sich zum Dibromtoluol ähnlich verhält, wie die mit der Brombenzoësäure isomere Bromdracylsäure zum Monobromtoluol. Geitner[1]) erhielt zwar eine Dibromdracylsäure, aber auf einem andern Wege, durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Dibrom-Amido-Dracylsäure. Aus dem Dinitrotoluol[2]) eine Dinitrodracylsäure zu gewinnen, gelang ihm nicht.

Fassen wir diese Resultate zusammen, so kommen wir zu dem Schluss, dass, wenn im Benzolkern nur ein positives Radical $\mathrm{C H_3}$ ist, und zwei negative Körper wie Chlor, Brom oder $\mathrm{N O_2}$ keine Oxydation möglich ist, indem das eine der negativen Elemente das positive $\mathrm{C H_3}$ bindet, so dass es nicht in die negative Gruppe $\mathrm{C O_2 H}$ übergehen kann. Die Mono- Chlor- Brom- und Nitroverbindung des Toluols oxydiren sich, da die negative Natur der substituirend eingetretenen Körper vielleicht durch den Benzolkern aufgehoben ist, und nicht mehr auf das Methyl wirkt. Es können deshalb das Dichlor-, Brom- und Nitroxylol oxydirt werden, und ebenso die Trichlor- etc. Verbindungen des Cumols. Denn im Dichlorxylol z. B. haben wir zwei Seitenketten, zwei positive radicale Methyl. Das eine negative Chloratom wird durch den Benzolkern abgestumpft, das andere durch das eine Methyl, und das zweite bleibt frei für die Einwirkung des negativen Sauerstoffs. Der Versuch von Vollrath[3]) bestätigt dies, indem er Dichlorxylol mit Schwefelsäure und Kalium-Bichromat oxydirte und die Paradichlortoluylsäure $\mathrm{C_6 H_2 Cl_2} \left\{ \begin{matrix} \mathrm{C H_3} \\ \mathrm{C O_2 H} \end{matrix} \right.$ erhielt. Da-

1) Geitner's Diss. pag. 16.
2) Geitner's Diss. pag. 6.
3) Dess. Diss. pag. 16.

mit in Widerspruch aber steht das von Kreuzler[1]) gewonnene Resultat, dass das Nitroxylol, auf dieselbe Weise oxydirt, die der Nitrotoluylsäure isomere Paranitrotoluylsäure und das Monochlorxylol nach Vollrath[2]), ebenso die Parachlortoluylsäure liefert, dass also keine der Terephtalsäure entsprechende Säure entsteht. Es wäre nämlich die Bildung einer Monochlorterephtalsäure zu erwarten, da die beiden Methyl im Xylol mit dem besagten Oxydationsmittel immer in die Gruppe $\left\{\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}\right.$ übergehen. Beim Cumol sind derartige Versuche noch nicht angestellt und bleibt es späteren Untersuchungen vorbehalten, den Grund dieses eigenthümlichen Verhaltens der Dichlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsproducte des Toluols und des Xylols zu erklären. —

Das zum synthetischen Aufbau des Cymols nöthige Propylbromid wird erhalten wie das Aethylbromid durch Einwirkung von Brom auf ein Gemenge von Propylalkohol aus den Gährungsproducten der Weintrestern und rothem Phosphor. Nur ist die Einwirkung des Brom hier viel weniger energisch wie beim Aethylalkohol. Das Brompropyl siedet zwischen 71°—74°. Die Einwirkung von Natrium auf gleiche Molecüle Bromtoluol und Brompropyl war anfangs kaum merklich. Nach einigen Stunden jedoch wurde die Reaction eine so heftige, dass der Aether, der wasserfrei als Verdünnungsmittel angewendet war, trotz der Abkühlung mit Eis theilweise überdestillirte. Nach vollendeter Reaction und Entfernung des Aether wurde das Product der fractionirten Destillation unterworfen. Bis 120° ging fast alles regenerirte Toluol über. Dann aber steigt das Thermometer rasch

1) Zeitschr. f. Chem. N. F. II. 372.
2) Dess. Diss. pag. 13.

bis 178°—179° (Siedepunkt des reinen Cymols), wo ein farbloses Oel übergeht, das durch seinen Geruch dem Cymol aus Römisch-Kümmelöl täuschend ähnlich ist.

Fernere Versuche, womit ich beschäftigt bin, und über die ich bald berichten werde, sollen zeigen, ob dieses Methylpropylbenzol vollständig mit dem Cymol identisch ist.